

REPUBLIC OF FRANCE

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY

PARIS

(11) Publication Number:

2.118.026

(To be used only for
reproduction orders).

(21) National Registration No.:

71.44483

(To be used for paying annuities,
request for official copies and any
other correspondence with I.N.P.I.)

APPLICATION OF PATENT OF INVENTION

FIRST PUBLICATION

(22) Date of Deposit December 10, 1971, at 4:03 p.m.

Laid open date of the application: BOPI - "Listes" No. 30 of 07/28/72

(51) International Classification (Int. Cl.). **C 03 b 37/00 // C 03 c 3/00.**

(71) Depositor: **Company named: MONSANTO COMPANY. Established according to the laws of the Delaware State, USA, residing in the United States of America**

(73) Owner: **Same as (71)**

(74) Attorney: **United Chereau and Rodes Law Offices, Patents of Invention Councils, 107 Boulevard Pereire, Paris (17).**

(54) **Fiber glass prepared from low viscosity melted masses composed of metal oxides.**

(72) Invention of:

(33) (32) (31) Conventional Priority: **Patent application deposited in the United States of America, on December 11, 1970, No. 97.203 in the names of Lee Williams and Garland Elmo Scott, Jr.**

The present invention relates in general to glass fibers formed from metal oxide compositions and specifically, to glass fibers formed from metal oxide compositions whose viscosity at the liquidus temperature is below 100 poises, but above a minimal value of viscosity, which depends on the liquidus temperature.

Glass fibers are useful in many applications, in particular in the reinforcement of elastomer articles and in laminated composite structures. These fibers are in general characterized by a good combination of high resistance, rigidity and low density. However, high performance composite structures require in general high rigidity fibers such as those measured with the Young module. Compositions with high Young module in general tend to have low viscosity at the liquidus temperature, this last expression being defined as being a temperature for which the liquid phase and the crystalline phase exist in equilibrium. There is a certain number of related difficulties for preparing glass fibers from compositions having low viscosity at the liquidus temperature.

A principal difficulty in the drawing of very small diameter glass fibers from melted masses with low viscosity is the incapacity of the fiber to resist to the tensile force. When the tensile resistance of the material is exceeded, the fibrous current is fractured.

A second obstacle is the crystallization or devitrification. When the melted mass viscosity is approximately equal to 1,000 poises or more at the liquidus temperature, in general there is no difficulty to draw the glass fiber. For melted mass viscosity of about 100 poises, a certain devitrification occurs in the drawing of glass fibers and drawing interruption may occur. For viscosity of 10 poises or less, the production of glass fibers using classical drawing technique leads either to partially crystallized short fibers, or a complete interruption of the drawing process.

In classical drawing techniques, the melted mass is extruded through a large diameter orifice, 2,000 microns or more, and then drawn until obtaining the desired

diameter, in general about 25.4 microns or less, while cooling it. However, the devitrification is intimately linked, among other things, to the liquidus temperature at the maximal growth speed temperature of the crystals, and to the viscosity at the liquidus temperature or close to this temperature. The crystal growth speed in a metal oxide remained in its superfused is generally inversely proportional to the viscosity. So, the large dimension of the extruded mass in prior techniques limits the cooling speed, such that a fiber of a composition whose viscosity is low will crystallize before it can be hardened in its vitreous state.

As a consequence, a principal subject of the present invention is to foresee "essentially continued", "roughly vitreous" fibers from low viscosity metal oxide compositions at high liquidus temperatures. Essentially continued fibers are defined as fibers having at least an aspect ratio 1×10^3 . A roughly vitreous fiber is a fiber having a crystallization degree below 10%.

The recent innovation of "film stabilization" techniques supplies fibers produced from melted masses having extremely low viscosity. Currents of materials having low viscosity tend to be decomposed into droplets a short time after their exit due to the superficial tension. It was found that the decomposition could be prevented by forming a solid film around the current. The film thus "stabilizes" the current in vitreous form during the solidification. A process according to which the stabilization is carried out consists of extruding the current in a gaseous atmosphere which has sufficient concentration and sufficient reactivity for forming a film around the current, the film being insoluble in the melted current and having sufficient resistance for preventing the rupture.

As it was previously indicated, the glass is formed when a liquid is superfused before it has the time for crystallizing. The formation of glass is favored when (1) the hardening times are short, (2) the ratio of nucleus formation is low, and (3) the crystal growth speed is low. In general, the hardening time and

the crystal growth speed were too high for forming vitreous fibers from several compositions. However, the applicant found that the use of stabilization technique allowed the formation of vitreous fibers. The small dimension of the exiting current allows one to have much shorter hardening times. In addition, the applicant noted and experimentally found that vitreous fibers could be prepared with film stabilization technique from melted masses having viscosity in a specified range. The compositions of melted masses were characterized as having less than 20% by weight of SiO_2 , as being "essentially exempt of alkali", and they have viscosity at the liquidus temperature T_m which is:

1. lower than 100 poises, and
2. indicated with logarithm scale, higher than about

$$\frac{13}{12} = \left[17,44 \cdot \left(\frac{\frac{T_m}{T_m + 670,4}}{\frac{T_m}{T_m + 1670,4}} \right) \right]$$

The expression "essentially exempt of alkali" is defined as being related to products having alkaline impurities present in quantity below 3% by weight.

The new points that are believed to be characteristic of the present invention are shown in the following claims. The present invention with other subjects and advantages could be better understood with reference made to the description, in relation with the attached drawings wherein:

The figure 1 is a transverse cross-sectional schematic view of an extruder with low viscosity.

The figure 2 is a graphic with semi-logarithmic scale indicating the range of viscosity (with poises on the y axis) wherein specified compositions form vitreous fibers with film stabilization process. The x axis carries the liquidus temperature in degree centigrade; and

The figure 3 is a comparison graphic of the characteristics of fibers formed from melted masses with film stabilization process and prior techniques in function of the melted mass viscosity. Letter A indicates the prior technique, B the vitreous fibers, C indicates the partially crystallized state, the viscosity being represented with poises at the scale placed at the drawing bottom.

As it can be seen in the figure 1, a set of crucibles 10 contains a low viscosity melted mass 11. The crucible 10 may be produced from an appropriate refractory material, such as the tungsten or the molybdenum, which is compatible with the operating temperatures of the melted mass 11. The orifice 12 placed in the lower part of the set of crucibles 10, communicates with a surrounded chamber 13 formed by the support 14. Inducing coils 15 surround a heating envelope 16 which, at its turn surrounds the set of crucibles 10.

During the operation, inducing coils 15 bring the pressurized material into the set of crucibles 10 to be melted. The melted mass is then extruded in the chamber 13 by the inert gas pressure located above the melted mass in the form of a free current 17.

The chamber 13 contains an atmosphere which, in presence of the melted current, forms a film around the current. The atmosphere may be of any gas which, in presence of the melted current, forms a film which is stable and insoluble in the melted current. However, it is preferably desirable to use an atmosphere, such as propane, which is decomposed in presence of the melted current, and forms a carbon film around the current preventing the interruption or rupture before the complete solidification occurs.

To form glass fibers, it was known longtime ago that the cooling speeds must be quite rapid to prevent the crystallization. It is also well known that the crystal growth speed is inversely proportional to the viscosity of the melted material. Thus, it is obvious that a melted current of material with low viscosity and large diameter has a great tendency to crystallize.

This fact may probably be better understood according to the relation:

$$(1) \quad X = I \mu^{3/4} t^4$$

wherein: X is the crystallinity degree lower than 10,

I is the isotherm ratio of the nuclei formation,

μ is the isotherm ratio of the crystal growth, and

t is the time at temperature T .

The time required for the hardening is measured from the liquidus temperature T_m to a

temperature T_g , for which the vitreous state is kinetically stable. The importance for the crystallization being produced is inferior to that which would be produced isothermally at the temperature T where $1/\mu^3$ is a maximum. The temperature T is approximately 3/4 of the liquidus temperature and the superfused melted mass viscosity must be above 10^6 at the temperature T to prevent the crystallization. In using the modified equation called WLF equation (see William, M.L., Landel, R.F., and Ferry, J.D., Journal of American Chemical Society, 77 3701, 1955), the viscosity at the temperature T_m was calculated. The results are shown with the curve 20 in figure 2. The curve 20 corresponds to the equation:

$$(2) \quad \log \eta = 13 - \left[17.44 \left(\frac{T_m + 670.4}{T_m - 1670.4} \right) \right]$$

wherein η is the viscosity in poises. Thus, for melted masses whose viscosity (in logarithmic units) is higher than those provided by the equation (2), the resulting fibers have a vitreous structure superior to 90%.

The prior technique is full of examples of vitreous fibers produced from compositions with high silica concentration, in particular superior to 20% by weight. The silica is well known for its aptitude for preventing the crystallization due to its high viscosity. In the case of metal oxides containing less than 20% by weight of silica, in particular for compositions containing high alumina concentration (superior to 50% by weight), the low viscosity has prevented until nowadays the formation of vitreous fibers. In extruding the fibers according to the described film stabilization technique, the applicant succeeded to produce great lengths of vitreous fibers. However, for the compositions whose viscosity at the liquidus temperature is lower than the one provided by the equation (2), the formed fibers will have less than 90% of vitreous aspect (see example 10). As the initial extrusion diameter of fibers is small in comparison to those formed with conventional techniques of extrusion, the cooling speeds are much higher (above 10^3 degrees per second). As it is possible to observe it with the vitreous state of the resulting fibers, the high cooling speeds provide more than to compensate the low viscosity of the melted material.

The figure 3 illustrates the range of the melted mass viscosity which allows the vitreous fibers to be extruded with techniques prior to the one found for the film crystallization. For a melted mass viscosity superior to about 100 poises at the liquidus temperature, the prior techniques not only had difficulties for preventing the interruption of the current but also supplied partially crystallized short fibers. However, the stabilization techniques extend the range of viscosity to a lower limit which depends on the liquidus temperature. In general the applicant found that this lower limit was lightly larger than about 2 poises.

The examples indicated below are the illustrations of melted materials which has been extruded in the form of vitreous fibers. The melted material viscosity was below 20 poises at the liquidus temperature. The melted materials have been extruded under inert gas pressure of about 2.8 to 4.2 kg/cm² through an orifice of approximately 25 to 254 micron diameter, placed at the bottom of a molybdenum crucible. The stabilizing gas was of propane at the ambient temperature and was under a pressure of about one atmosphere. The propane is decomposed by contact with a free melted current and formed a thin carbon film around the current. The proportions of the compositions indicated in the examples are expressed in percent by weight.

EXAMPLE 1

| | Percents |
|--------------------------------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 60-75 |
| CaO | 25-40 |

EXAMPLE 2

| | |
|--------------------------------|---------|
| Al ₂ O ₃ | 50-70 |
| CaO | 20-47.7 |
| SiO ₂ | 1-10 |

EXAMPLE 3

| | |
|--------------------------------|------|
| Al ₂ O ₃ | 60.9 |
| CaO | 26.4 |
| MgO | 3.6 |
| SiO ₂ | 9.1 |

EXAMPLE 4

| | Percents |
|--------------------------------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 36-74 |
| CaO | 20-45 |
| MgO | 1-46.5 |

EXAMPLE 5

| | |
|--------------------------------|----|
| Al ₂ O ₃ | 65 |
| CaO | 30 |
| ZrO ₂ | 5 |

EXAMPLE 6

| | |
|--------------------------------|------|
| Al ₂ O ₃ | 55 |
| CaO | 10 |
| MgO | 10 |
| SiO ₂ | 17.5 |
| ZrO ₂ | 5 |
| Li ₂ O | 2.5 |

EXAMPLE 7

| | |
|--------------------------------|---------|
| Al ₂ O ₃ | 50-70 |
| CaO | 10-18.2 |
| MgO | 5-13.6 |
| BeO | 9.1-13 |

EXAMPLE 8

| | |
|--------------------------------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 50-60 |
| MgO | 11-18 |
| SiO ₂ | 4-10 |
| BeO | 9.1-13 |

EXAMPLE 9

| | |
|--------------------------------|----|
| Al ₂ O ₃ | 60 |
| CaO | 30 |
| BaO | 10 |

EXAMPLE 10

| | |
|--------------------------------|--------|
| Al ₂ O ₃ | 75-100 |
| CaO | 25-0 |

The composition viscosity at the liquidus temperature in the example 10 was below the one provided by the equation (2). The prepared fibers were crystalline, such those measured with diffraction of X-ray. So, this example shows that the compositions containing about 75% by weight of Al₂O₃ form crystalline fibers.

The fibers having the compositions of previous examples were measured and it was found that they had about 7.6 to 10.2 cm long. The crystallinity degree was below about 10%, such as the one indicated with x-ray diffraction. So, for the first time, within the limit of knowledge of the crystallinity that the applicant is informed, glass fibers having the aspect ratios above 1 or 2×10^3 for diameters of about 25,4 microns or more, have been produced from metal oxide compositions having low viscosity. Consequently, it is well understood that the changes of composition, for example, may be carried out by the persons who have experience in the technique.

The appreciation of certain aforementioned measuring values must take into consideration of the fact that they issue from the conversion of Anglo-Saxon units into metric units.

The present invention is not limited to the embodiments which are just described, on the contrary, it is susceptible to variations and modifications which will appear to the man of the art..

CLAIMS

1. Vitreous and continuous metal oxide fibers, having a concentration of SiO_2 not above 20% by weight, characterized by the fact that it has a viscosity at melted mass state below 100 poises at its liquidus temperature T_m and above the logarithmic value of:

$$\underline{13} - \left[17,44 - \left(\frac{\frac{T_m}{T_m} + 670,4}{\frac{T_m}{T_m} + 1670,4} \right) \right]$$

2. Fiber according to claim 1, characterized by the fact that Al_2O_3 is present between 50 and 75% by weight, the complement being at least one of the compounds CaO , SiO_2 , BeO , ZrO_2 , Li_2O , or BaO .

3. Fiber according to claim 2, characterized by the fact that this fiber contains 60 to 75% by weight of Al_2O_3 and 25 to 40% by weight of CaO .

4. Fiber according to claim 2, characterized by the fact that this fiber contains 60.9% by weight of Al_2O_3 , 26.4% by weight of CaO , 3.6% by weight of MgO and 9.1% by weight of SiO_2 .

5. Fiber according to claim 2, characterized by the fact that the fiber contains 55% by weight of Al_2O_3 , 10% by weight of CaO , 10% by weight of MgO , 17.5% by weight of SiO_2 , 5% by weight of ZrO_2 and 2.5% by weight of Li_2O .

6. Fiber according to claim 2, characterized by the fact that the fiber contains 60% by weight of Al_2O_3 , 30% by weight of CaO , 10% by weight of BaO .

71 44483

2.118.026

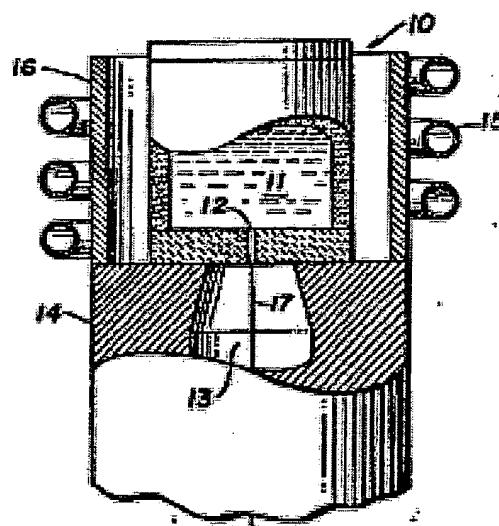


FIG. 1.

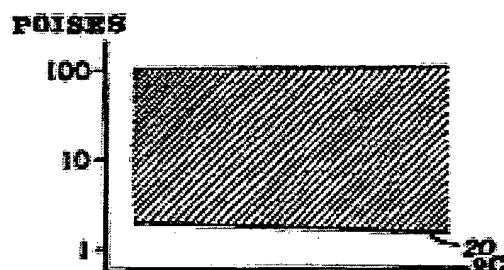


FIG. 2.

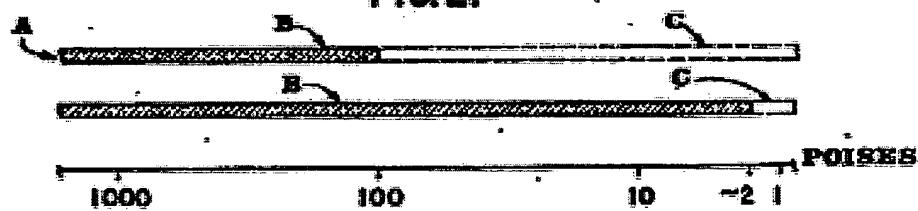


FIG. 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) **N° de publication :**
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.118.026

71.44483

(21) **N° d'enregistrement national**
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(13) **DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt

10 décembre 1971, à 16 h 3 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande.....

B.O.P.I. - «Listes» n. 30 du 28-7-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 03 b 37/00//C 03 c 3/00.

(71) Déposant : Société dite : MONSANTO COMPANY. Constituée selon les lois de l'État de
Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis, Conseils en brevets d'invention,
107, boulevard Pèreire, Paris (17).

(54) Fibres de verre préparées à partir de masses fondues à faible viscosité composées d'oxydes
métalliques.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
11 décembre 1970, n. 97.203 aux noms de Malcolm Lee Williams et Garland Elmo
Scott, Jr.*

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

La présente invention se rapporte en général à des fibres de verre formées à partir de compositions d'oxydes métalliques et, spécifiquement, à des fibres de verre formées à partir de compositions d'oxydes métalliques dont les viscosités à la température de liquidus sont inférieures à 100 poises, mais supérieures à une valeur minima de viscosité qui dépend de la température de liquidus.

Les fibres de verre sont utiles dans de nombreuses applications, en particulier dans le renforcement d'articles en élastomère et dans des structures composites stratifiées. Ces fibres sont généralement caractérisées par une bonne combinaison de résistance élevée, de rigidité et de faible poids spécifique. Cependant, des structures composites à performance élevée exigent généralement des fibres de haute rigidité telle que mesurée par le module d'Young. Des compositions à module d'Young élevé tendent généralement à avoir de faibles viscosités à la température de liquidus, ce dernier terme étant défini comme étant une température pour laquelle la phase liquide et la phase cristalline existent en équilibre. Il y a un certain nombre de difficultés apparentées pour préparer des fibres de verre à partir de compositions ayant de faibles viscosités à la température de liquidus.

Une difficulté principale dans l'étirage de fibres de verre à fin diamètre à partir de masses fondues de faible viscosité est l'incapacité de la fibre à résister à la tension de traction. Lorsque la résistance à la traction de la matière est dépassée, le courant fibreux se fracture.

Un second obstacle est la cristallisation ou la dévitrification. Quand la viscosité de la masse fondu est approximativement 1.000 poises ou plus à la température de liquidus, il n'y a généralement aucune difficulté pour étirer une fibre de verre. Pour des viscosités de masse fondu d'environ 100 poises, il se produit une certaine dévitrification dans l'étirage des fibres de verre et des interruptions d'étirage peuvent se produire. Pour des viscosités de 10 poises ou moins, la fabrication des fibres de verre par des techniques d'étirage classique entraîne soit des fibres courtes partiellement cristallisées, soit une interruption complète du procédé d'étirage.

Dans les techniques classiques d'étirage, la masse fondu est extrudée à travers un orifice à grand diamètre, de 2.000 microns ou davantage, et puis étirée jusqu'au diamètre désiré, gé-

néralement environ 25,4 microns ou moins, tout en refroidissant. Cependant, la dévitrification est intimement reliée, entre autres à la température de liquidus, à la température de la vitesse maxima de croissance des cristaux, et à la viscosité à la température 5 de liquidus ou au voisinage de cette température. La vitesse de croissance des cristaux dans un oxyde métallique demeuré à l'état surfondu est généralement inversement proportionnelle à la viscosité. Ainsi, la grande dimension de la masse extrudée dans les techniques antérieures limite la vitesse de refroidissement, si 10 bien qu'une fibre d'une composition dont la viscosité est faible cristallisera avant qu'elle ne puisse être trempée dans l'état vitreux.

C'est en conséquence un objet principal de la présente invention de prévoir des fibres "essentiellement continues", "sensiblement vitreuses" à partir de compositions d'oxydes métalliques 15 à faible viscosité aux températures de liquidus élevées. Des fibres essentiellement continues sont définies comme étant des fibres ayant un rapport d'aspect d'au moins 1×10^3 . Une fibre sensiblement vitreuse est une fibre ayant un degré de cristallisation inférieur à 10 %.

La récente innovation des techniques de "stabilisation de film" fournit des fibres fabriquées à partir de masses fondues ayant des viscosités extrêmement faibles. Des courants de matières ayant de faibles viscosités tendent à se décomposer en gouttelettes peu de temps après leur sortie par suite de la tension superficielle. On a trouvé que la décomposition pouvait être empêchée en formant un film solide autour du courant. Le film "stabilise" ainsi le courant sous forme vitreuse pendant la solidification. Une manière suivant laquelle la stabilisation est effectuée consiste 25 à extruder le courant dans une atmosphère gazeuse qui est de concentration suffisante et a une réactivité suffisante pour former un film autour du courant, le film étant insoluble dans le courant fondu et ayant une résistance suffisante pour empêcher la rupture.

35 Comme on l'a indiqué précédemment, le verre est formé lorsqu'un liquide est surfondu avant qu'il n'ait le temps de cristalliser. La formation de verre est favorisée lorsque (1) les temps de trempe sont courts, (2) le taux de formation de noyaux est faible, et (3) la vitesse de croissance des cristaux est faible. En 40 général, le temps de trempe et la vitesse de croissance des cris-

taux ont été trop élevés pour former des fibres vitreuses à partir des nombreuses compositions. Cependant, la demanderesse a trouvé que l'utilisation d'une technique de stabilisation permettait la formation de fibres vitreuses. La faible dimension du courant sortant permet des temps de trempe beaucoup plus courts. La demanderesse a en outre noté et trouvé expérimentalement que des fibres vitreuses pouvaient être préparées par stabilisation de films à partir de masses fondues ayant des viscosités dans une gamme spécifiée. Les compositions des masses fondues ont été caractérisées comme ayant moins de 20 % en poids de SiO_2 , comme étant "essentiellement exemptes d'alcali", et elles ont des viscosités à la température de liquidus T_m qui sont :

(1) inférieures à 100 poises, et

(2) indiquées à l'échelle logarithmique, supérieures

à environ

$$13 - \left[17,44 \left(\frac{\frac{T_m}{T_m} + 670,4}{\frac{T_m}{T_m} + 1670,4} \right) \right]$$

L'expression "essentiellement exemptes d'alcali" est définie comme se rapportant à des produits ayant des impuretés alcalines présentes en quantité inférieure à 3 % en poids.

Les nouveaux points dont on croit qu'ils sont caractéristiques de la présente invention sont présentés dans les revendications suivantes. La présente invention avec d'autres objets et avantages pourra être mieux comprise en se référant à la description, en relation avec les dessins ci-joints dans lesquels :

La figure 1 est une vue schématique en coupe transversale verticale d'un dispositif d'extrusion à faible viscosité.

La figure 2 est un graphique à l'échelle semi-logarithmique indiquant la gamme de viscosités (portée en poises en ordonnées) dans laquelle des compositions spécifiées forment des fibres vitreuses par stabilisation de film. On porte en abscisses la température de liquidus en degré centigrade ; et

La figure 3 est une comparaison graphique des caractéristiques de fibres formées à partir de masses fondues par stabilisation de films et des techniques antérieures en fonction de la viscosité des masses fondues. A indique la technique antérieure, B les fibres vitreuses, C indique l'état partiellement cristallisé, la viscosité étant portée en poises à l'échelle placée en bas du dessin.

10 Comme on le voit sur la figure 1, un ensemble de creuset 10 contient une masse fondu 11 à faible viscosité. Le creuset 10 peut être fabriqué à partir d'une matière réfractaire appropriée, telle que du tungstène ou du molybdène, qui est compatible avec 5 les températures opératoires de la masse fondu 11. L'orifice 12, placé dans la partie inférieure de l'ensemble de creuset 10, communique avec une chambre entourée 13 formée par le support 14. Des bobines d'inducteur 15 entourent une enveloppe chauffante 16 qui, à son tour, entoure un ensemble de creuset 10.

10 En cours de fonctionnement, les bobines d'inducteur 14 amènent la matière sous pression dans l'ensemble de creuset 10 à fondre. La masse fondu est alors extrudée dans la chambre 13 par la pression de gaz inerte au-dessus de la masse fondu sous forme d'un courant libre 17.

15 La chambre 13 contient une atmosphère qui, en présence du courant fondu, forme un film autour du courant. L'atmosphère peut être n'importe quel gaz qui, en présence du courant fondu, forme un film qui est stable et insoluble dans le courant fondu. Cependant, de préférence, il est souhaitable d'utiliser une atmosphère, telle que du propane, qui se décompose en présence du courant fondu, et forme un film de carbone autour du courant en empêchant l'interruption ou la rupture avant que la solidification complète ne se produise.

20 Pour former des fibres de verre, on sait depuis longtemps que les vitesses de refroidissement doivent être assez importantes pour empêcher la cristallisation. Il est également bien connu que la vitesse de croissance des cristaux est inversement proportionnelle à la viscosité de la matière fondu. Ainsi, il est évident qu'un courant fondu de matière à faible viscosité et à grand diamètre présente une grande tendance à cristalliser.

25 Ceci peut être probablement mieux compris d'après la relation

$$(1) \quad x = I \mu^3 t^4$$

30 dans laquelle x est le degré de cristallinité inférieur à 10, I est le taux isotherme de formation de noyaux, μ est le taux isotherme de croissance des cristaux, et

35 t est la période de temps à la température T .

40 On a mesuré le temps exigé pour la trempe de la tempéra-

ture de liquidus T_m à une température T_g pour laquelle l'état vitreux est cinétiquement stable. L'importance de la cristallisation se produisant est inférieure à celle qui se serait produite de manière isotherme à la température \bar{T} où $\dot{\eta}^3$ est un maximum. La température \bar{T} est approximativement aux $3/4$ de la température de liquidus et la viscosité de la masse surfondue doit être supérieure à 10^6 à la température \bar{T} pour empêcher la cristallisation. En utilisant l'équation modifiée dite WLF (voir William, M.L., Landel, R.F., et Ferry, J.D., Journal of American Chemical Society, 77 10 3701, 1955), on a calculé la viscosité à la température T_m . Les résultats sont présentés par la courbe 20 de la figure 2. La courbe 20 correspond à l'équation

15

$$(2) \quad \log \eta = 13 - \left[17,44 \left(\frac{T_m}{\bar{T}_m} + \frac{670,4}{1670,4} \right) \right]$$

où η est la viscosité en poises. Ainsi, pour des masses fondues dont les viscosités (en unités logarithmiques) sont supérieures à celles données par l'équation (2), les fibres résultantes ont une structure vitreuse supérieure à 90 %.

20

La technique antérieure est remplie d'exemples de fibres vitreuses fabriquées à partir de compositions à teneur élevée en silice, en particulier au-dessus de 20 % en poids. La silice est bien connue pour son aptitude à empêcher la cristallisation par suite de sa viscosité élevée. Dans le cas d'oxydes métalliques contenant moins de 20 % en poids de silice, en particulier pour des compositions contenant une teneur élevée en alumine (supérieure à 50 % en poids), la faible viscosité a empêché jusqu'à présent la formation de fibres vitreuses. En extrudant les fibres selon la technique de stabilisation de film décrite, la demanderesse a réussi à produire de grandes longueurs de fibres vitreuses. Cependant, pour des compositions dont la viscosité à la température de liquidus est inférieure à celle donnée par l'équation (2), les fibres formées auront moins de 90 % d'aspect vitreux (voir exemple 10). Comme le diamètre d'extrusion initial des fibres est faible par comparaison avec les diamètres formés par l'intermédiaire des techniques classiques d'extrusion, les vitesses de refroidissement sont bien plus élevées (supérieures à 10^3 degrés par seconde). Comme on peut l'observer par l'état vitreux des fibres résultantes, les vitesses de refroidissement élevées font plus que compenser la fa-

40

ble viscosité de la matière fondu.

La figure 3 illustre la gamme de viscosités de masses fondues qui permettent à des fibres vitreuses d'être extrudées par des techniques antérieures à celle trouvée pour la stabilisation de film. Pour une viscosité de masse fondu supérieure à environ 100 poises à la température de liquidus, les techniques antérieures non seulement présentaient des difficultés pour empêcher l'interruption de courant mais aussi fournissaient des fibres courtes partiellement cristallisées. Cependant, les techniques de stabilisation étendent la gamme de viscosités jusqu'à une limite inférieure qui dépend de la température de liquidus. En général, la demanderesse a trouvé que cette limite inférieure était légèrement plus importante qu'environ 2 poises.

Les exemples indiqués ci-dessous sont des illustrations de matières fondues qui ont été extrudées sous forme de fibres vitreuses. Les viscosités des matières fondues étaient inférieures à 20 poises à la température de liquidus. Les matières fondues ont été extrudées sous des pressions de gaz inertes d'environ 2,8 à 4,2 kg/cm² à travers un orifice d'approximativement 25 à 254 micros de diamètre, placé au fond d'un creuset de molybdène. Le gaz de stabilisation était du propane à la température ambiante et était sous une pression d'environ une atmosphère. Le propane s'est décomposé par contact avec le courant fondu libre et a formé un mince film de carbone autour du courant. Les proportions des compositions indiquées dans les exemples sont exprimées en pourcentage en poids.

EXEMPLE 1

| | | <u>Pourcentage</u> |
|----|--------------------------------|--------------------|
| 30 | Al ₂ O ₃ | ----- 60-75 |
| | CaO | ----- 25-40 |

EXEMPLE 2

| | | |
|----|--------------------------------|---------------|
| 35 | Al ₂ O ₃ | ----- 50-70 |
| | CaO | ----- 20-47,7 |
| | SiO ₂ | ----- 1-10 |

EXEMPLE 3

| | | |
|----|--------------------------------|------------|
| 40 | Al ₂ O ₃ | ----- 60,9 |
| | CaO | ----- 26,4 |
| | MgO | ----- 3,6 |
| | SiO ₂ | ----- 9,1 |

| <u>EXEMPLE 4</u> | | |
|-------------------|-------------------------|------------------|
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |
| 5 | MgO | ----- |
| <u>EXEMPLE 5</u> | | |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |
| | ZrO_2 | ----- |
| 10 | | <u>EXEMPLE 6</u> |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |
| | MgO | ----- |
| | SiO_2 | ----- |
| 15 | ZrO_2 | ----- |
| | Li_2O | ----- |
| <u>EXEMPLE 7</u> | | |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |
| 20 | MgO | ----- |
| | BeO | ----- |
| <u>EXEMPLE 8</u> | | |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | MgO | ----- |
| 25 | SiO_2 | ----- |
| | BeO | ----- |
| <u>EXEMPLE 9</u> | | |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |
| 30 | BaO | ----- |
| <u>EXEMPLE 10</u> | | |
| | Al_2O_3 | ----- |
| | CaO | ----- |

La viscosité des compositions à la température de li-
35 quidus dans l'exemple 10 était inférieure à celle donnée par
l'équation (2). Les fibres préparées étaient cristallines, tel que
mesuré par diffraction des rayons X. Ainsi, cet exemple montre que
des compositions contenant environ 75 % en poids d' Al_2O_3 forment
des fibres cristallines.

40 Les fibres ayant les compositions des exemples précé-

dents ont été mesurées et on a trouvé qu'elles avaient environ 7,6 à 10,2 cm de longueur. Le degré de cristallinité était inférieur à environ 10 %, tel qu'indiqué par la diffraction des rayons X. Ainsi, pour la première fois, pour autant que la demanderesse 5 en soit informée, des fibres de verre ayant des rapports d' aspect supérieurs à 1 ou 2×10^3 pour des diamètres d'environ 25,4 microns ou plus, ont été fabriquées à partir de compositions d'oxydes métalliques ayant de faibles viscosités. Il est en conséquence bien compris que des changements de composition, par exemple, peuvent 10 être réalisés par les personnes expérimentées dans la technique.

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

15 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Fibre d'oxyde métallique vitreuse et continue, ayant une teneur en SiO_2 non supérieure à 20 % en poids, caractérisé en ce qu'elle a une viscosité à l'état de masse fondu inférieure à 5 100 poises à sa température de liquidus T_m et supérieure à la valeur logarithmique de

$$13 - \left[17,44 \quad \left(\frac{T_m}{T_m + 670,4} \right) \right]$$

10 2 - Fibre selon la revendication 1, caractérisée en ce que Al_2O_3 est présent entre 50 et 75 % en poids, le complément étant au moins un des composés CaO , SiO_2 , MgO , BeO , ZrO_2 , Li_2O ou BaO .

15 3 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que cette fibre contient en poids 60 à 75 % de Al_2O_3 et 25 à 40 % de CaO .

4 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que cette fibre contient en poids 60,9 % de Al_2O_3 , 26,4 % de CaO , 3,6 % de MgO et 9,1 % de SiO_2 .

20 5 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que la fibre contient en poids 55 % de Al_2O_3 , 10 % de CaO , 10 % de MgO , 17,5 % de SiO_2 , 5 % de ZrO_2 et 2,5 % de Li_2O .

6 - Fibre selon la revendication 2, caractérisée en ce que la fibre contient 60 % de Al_2O_3 , 30 % de CaO et 10 % de BaO .

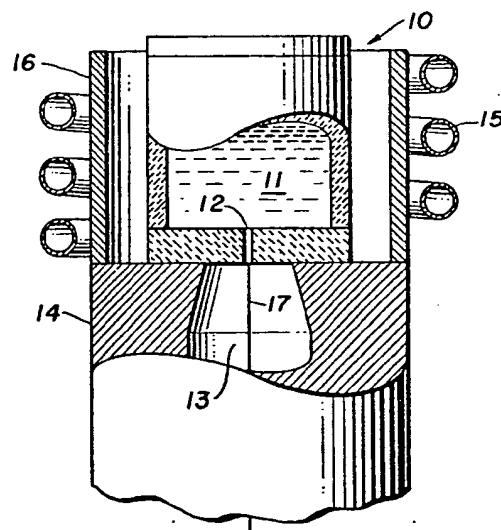


FIG. 1.

POISES

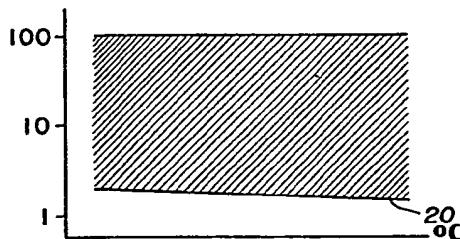


FIG. 2.

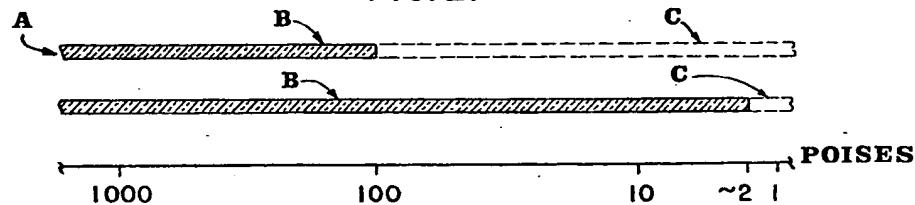


FIG. 3.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)